

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-74681

(P2001-74681A)

(43)公開日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 N 27/12

識別記号

F I
G 0 1 N 27/12

テ-ヨ-ト(参考)
C 2 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-255560
(22)出願日 平成11年9月9日(1999.9.9)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月10日
電気学会全国大会委員会発行の「平成11年電気学会全国
大会講演論文集 3」に発表

(71)出願人 000236920
富山県
富山県富山市新総曲輪1番7号
(71)出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(71)出願人 000103208
コーチ株式会社
富山県富山市上赤江町1丁目6番43号
(74)代理人 100095430
弁理士 廣澤 熊

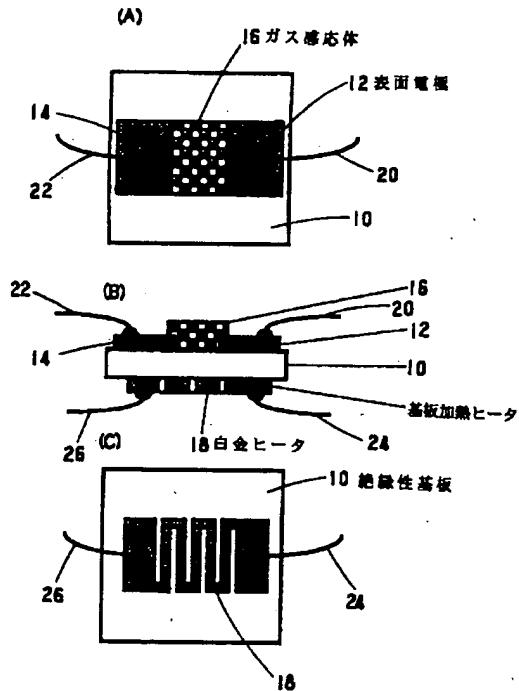
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体ガスセンサ

(57)【要約】

【課題】 振発性有機物質の検知感度が高い半導体ガスセンサを提供する。

【解決手段】 酸化スズにマンガンの酸化物を添加したガス感応体16を備えた半導体ガスセンサである。マンガンの酸化物は、酸化スズに対して0.5~20重量%添加したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化スズを主成分とするガス感応体を備えた半導体ガスセンサにおいて、前記ガス感応体は酸化スズにマンガンの酸化物を添加または担持させたものであることを特徴とする半導体ガスセンサ。

【請求項2】 前記マンガンの酸化物は、酸化スズに対して0.5～20重量%添加または担持させたことを特徴とする請求項1記載の半導体ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、揮発性有機物質の検知を、酸化スズ等の半導体を用いて検知する半導体ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体ガスセンサとして酸化スズ半導体を使用したものが知られていた。この半導体ガスセンサは、例えば特開平3-90848号公報、特開平3-162656号公報等に開示されているように、有機物質のガス検知にあたっては、酸化スズのみではガス検知感度が低いため、酸化スズにガスに対する増感剤として、Ru、Au、Pt、Pd、Rh、Ag等の貴金属や、MnO₃、Sb₂O₃等の金属酸化物半導体を添加してガス感度の向上やガス選択性を図ることが行われていた。

【0003】一方、近年、新築住宅において室内汚染物質が原因で身体の不調を訴える人が増え、これらの症状は「シックハウス症候群」あるいは「化学物質過敏症」ともいわれ社会問題化している。これらの原因は住宅の内装材、接着剤等に含まれるホルムアルデヒドやキシリソ、トルエンを中心としたVOCと呼ばれる揮発性有機材料化合物に起因していることが多い。そしてこれらの有害ガスの中でもホルムアルデヒドの有害性が指摘され、WHO（世界保健機構）ではホルムアルデヒドの室内濃度は0.08 ppmを基準値と制定しており、1997年には日本の厚生省でも0.08 ppmを基準値と定めた。

【0004】そこで、このようなガスの検知を行う場合、上記基準値0.08 ppmのホルムアルデヒドのガスを検出しようとすると、ガス検知分解能は一桁下の0.01 ppm以下の能力が要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の酸化スズを主成分とした半導体ガスセンサは、揮発性有機物質に対してガス警報器としての検知レベルであるppm以上のガス濃度までは検出可能であっても、人間にによるにおいの検出レベルであるppbオーダーのガス濃度を安定に正確に検出することは難しいものであった。

【0006】そこで、前記従来の酸化スズを主成分とした半導体ガスセンサでppbオーダーのガス濃度を検出する場合、センサの検出能力を補うために、検出用電子回

路にブリッジ回路等のセンサ感度の鋭敏化回路を付与していた。しかし、ブリッジ回路等の電子回路によって検知感度の鋭敏化を行うと、ガス検知濃度領域が狭められるなどの弊害がでやすいという問題があった。

【0007】この発明は上記従来の技術の問題点に鑑みてなされたもので、揮発性有機物質の検知感度が高く、安定に正確に検知可能な半導体ガスセンサを提供することを目的とする。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】この発明は、酸化スズを主成分とするガス感応体を備えた半導体ガスセンサであって、前記ガス感応体の酸化スズにマンガンの酸化物を添加した半導体ガスセンサである。前記マンガンの酸化物は、0.5～20重量%、より好ましくは3～10重量%添加したものである。

【0009】前記半導体ガスセンサは、基板上に酸化スズを主成分とするガス感応体を備え、基板裏面にはヒータが設けられ、約100°C～300°Cの温度に加熱されて用いられる。酸化スズ半導体は、上記基板上に塗布、印刷等により設けられて焼成されたものや、円筒型に焼結したもの、または基板上に真空中で製膜したもの等がある。

【0010】

【発明実施の形態】この発明の実施の形態について図面を基にして説明する。この実施形態の半導体ガスセンサは、図1に示すように、アルミナ等のセラミックス製絶縁性基板10を備え、その表面に白金(Pt)ペーストを印刷して焼成された表面電極12、14が形成され、この表面電極12、14間に、酸化スズ半導体(SnO₂)にマンガンの酸化物(MnO₂)を添加したガス感応体16が印刷焼成されている。また、基板10の背面には、白金ヒータ18が形成されている。表面電極12、14には、各々白金のリード線20、22が接続され、背面の白金ヒータ18の両端にも白金のリード線24、26が接続されている。

【0011】この実施形態の半導体ガスセンサの製造方法は、絶縁性基板10の表面に表面電極12、14を形成する白金ペーストをスクリーン印刷して乾燥し、さらに絶縁性基板10の裏面にも白金ヒータ18を形成する40白金ペーストを印刷して乾燥し、この後、例えば900°Cの温度で焼成して、表面電極12、14と白金ヒータ18を形成する。

【0012】次に、表面電極12、14間に酸化物半導体のガス感応体16を形成する。ガス感応体16は、まず、例えば平均粒1μmの酸化スズ粉末に、二酸化マンガン(MnO₂)を0.5～20重量%の範囲で所定の重量%となるよう混合し、次いでこの粉末に、例えばエチセルロースを主体としたビヒクルを加えペースト状として、アルミナ基板の電極上に厚さ30μmとなるように印刷し、600°Cで1時間焼成して酸化物半導体に

3

によるガス感応体16を形成する。

【0013】この実施形態の半導体ガスセンサは、使用に際して、基板10の温度を約100°C～300°Cの範囲の所定の温度に加熱して使用する。加熱温度は検知対象ガスやマンガン酸化物の割合により適宜設定する。

【0014】この実施形態の半導体ガスセンサによれば、ホルムアルデヒドやキシレン等の揮発性有機物質の検知に高い感度を示し、検知範囲が広く正確にガスの検知が可能となる。

【0015】なお、この実施形態の半導体ガスセンサは、上記実施形態に限定されず、表面電極12、14、ガス感応体16、白金ヒータ18の形成は、印刷以外の塗布方法でもよく、スパッタリングや真空蒸着等の真空中での製膜方法を用いてもよい。さらに、検知対象ガスは適宜設定可能である。

【0016】さらに、マンガンの酸化物は、MnO₂の他、Mn₂O₃、Mn₃O₄でもよい。これは、焼成後の酸化物半導体の成分のうち、マンガンが焼成前のMnO₂から、焼成によりMn₂O₃に変化していることがX線解析により判明しており、最初からMn₂O₃、Mn₃O₄を添加または担持させた酸化スズ半導体によるガス感応体を形成してもよい。

【0017】

【実施例】この発明の実施例におけるセンサの特性を示すために、酸化スズを主体とし各種の金属酸化物を添加したときのホルムアルデヒド、キシレンに対するセンサ感度を比較した。図2は、酸化スズを主成分とし、それに5%の各種金属酸化物を添加した半導体ガスセンサを、280°Cの温度に保ち、ホルムアルデヒドおよびキシレンがそれぞれ100 ppm中での感度（空気中での抵抗／ガス中での抵抗）を求めた比較結果を示す。図2に示すように、二酸化マンガンを添加することにより非常な高感度になることがわかる。

【0018】また、図3は酸化スズに二酸化マンガンを重量比で0.0.5.1.0.3.0.10.0.20.0%添加したときのホルムアルデヒドに対する二酸化マンガン添加量とセンサ感度の関係を示す図である。

4

図3より、センサ温度が250°Cの場合においては、二酸化マンガン添加量3～10%でホルムアルデヒドに対して最大感度を有するとともに、添加量が0.5～2重量%及び10重量%以上でも高い感度が得られることがわかる。

【0019】図4は酸化スズに二酸化マンガンを重量比で0.0.5.1.0.3.0.10.0.20.0%添加したときのホルムアルデヒドに対するセンサ温度とセンサ感度の関係を示す図である。図4より、センサ温度、添加量ともにセンサ感度に大きく影響を及ぼすことを示している。さらに、酸化スズを主体とし二酸化マンガンを適宜重量%添加したときのホルムアルデヒドに対するセンサ感度比較においても、二酸化マンガン添加量3～10重量%で最大感度を有することがわかる。

【0020】

【発明の効果】この発明は、酸化スズ半導体のガス感応体に、マンガンの酸化物を適量添加することにより、ガスに対するセンサ感度を高くすることが出来、安定に正確なガス検知を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の半導体ガスセンサを示す平面図(A)、断面図(B)、底面図(C)である。

【図2】この発明の一実施例の半導体ガスセンサと、酸化スズに他の酸化物を添加したものの、ホルムアルデヒドとキシレンに対する感度を示すグラフである。

【図3】この発明の一実施例の半導体ガスセンサの二酸化マンガンの添加量を変えた場合のホルムアルデヒドに対する感度を示すグラフである。

【図4】この発明の一実施例の半導体ガスセンサの二酸化マンガンの添加量とセンサ温度を変えた場合の、ホルムアルデヒドに対する感度を示すグラフである。

【符号の説明】

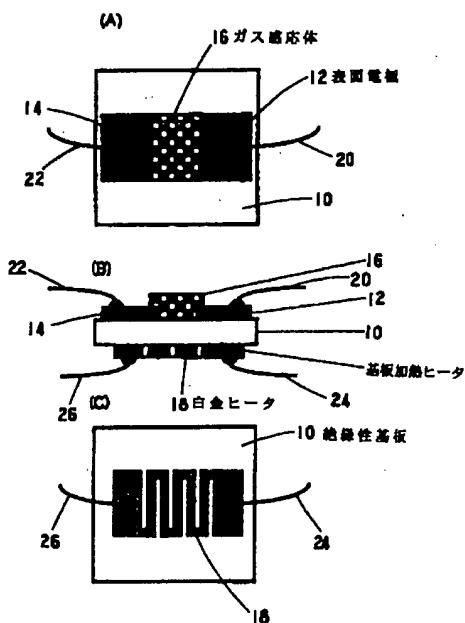
10 絶縁性基板

12, 14 表面電極

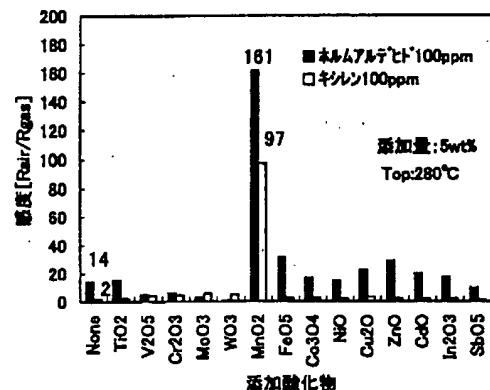
16 ガス感応体

18 白金ヒータ

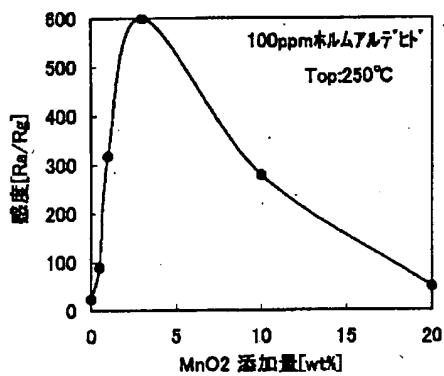
【図1】



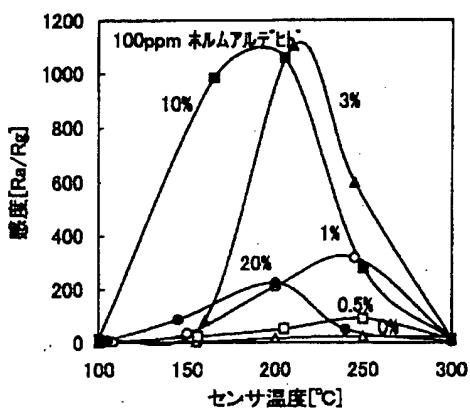
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 000242633

北陸電気工業株式会社

富山県上新川郡大沢野町下大久保3158番地

(71)出願人 391057672

東洋化工株式会社

富山県滑川市下梅沢1350番地

(72)発明者 角崎 雅博

富山県富山市高田383番地 富山県工業技術センター機械電子研究所内

(72)発明者 山崎 茂一

富山県高岡市二上町150番地 富山県工業技術センター中央研究所内

(72)発明者 藤城 敏史

富山県高岡市二上町150番地 富山県工業技術センター企画管理部内

(72)発明者 谷野 克巳

富山県高岡市二上町150番地 富山県工業技術センター企画管理部内

WEST

[Generate Collection](#) [Print](#)

L33: Entry 2 of 95

File: JPAB

Mar 23, 2001

PUB-NO: JP02001074681A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001074681 A
TITLE: SEMICONDUCTOR GAS SENSOR

PUBN-DATE: March 23, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

COUNTRY

NAME
TSUNOSAKI, MASAHIRO
YAMAZAKI, MOICHI
FUJISHIRO, TOSHIFUMI
YANO, KATSUMI
HOSHINO, MASANORI
MINAMI, MASAKATSU
YAMADA, HIROMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

COUNTRY

NAME
TOYAMA PREFECTURE
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
COSEL CO LTD
HOKURIKU ELECTRIC IND CO LTD
TOYO KAKO KK

APPL-NO: JP11255560
APPL-DATE: September 9, 1999

INT-CL (IPC): G01 N 27/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas sensor which can stably and correctly detect a volatile organic substance with a high detect sensitivity by adding or holding a manganese oxide to a tin oxide of a gas-sensing body in a gas_sensor with the gas-sensing body essentially consisting of tin oxide.

SOLUTION: Surface electrodes 12 and 13 baked with a platinum paste printed are formed on a surface of an insulating substrate 10 formed of ceramics such as alumina or the like. A gas-sensing body 16 with a manganese oxide added to a tin oxide semiconductor is printed and baked between the electrodes 12 and 14. The gas-sensing body 16 is obtained by mixing 0.5-20 wt.% of manganese oxide with a tin oxide powder, adding a vehicle essentially consisting of, e.g. ethyl cellulose to the powder thereby obtaining a paste, and printing and baking the paste on electrodes of the alumina substrate. A platinum heater 18 is formed on a rear face of the substrate 10. Platinum lead wires 24 and 26 are connected to both ends of the heater 18, and platinum lead wires 20 and 22 are connected to the surface electrodes 12 and 14 respectively.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(72)発明者 星野 昌則
富山県富山市上赤江町1丁目6番43号 コ
一セル株式会社内

(72)発明者 南 政克
富山県上新川郡大沢野町下大久保3158番地
北陸電気工業株式会社内

(72)発明者 山田 浩美
富山県滑川市下梅沢1350 東洋化工株式会
社内

F ターム(参考) 2G046 AA23 AA25 BA01 BA09 BB02
BC04 BE03 DB05 DC12 DC14
EA01 EB01 FB02 FE21 FE39